



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 24 SEP 2004

WIPO

PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 SEP. 2004

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e W / 210502

REMISE DES PIÈCES
DATE **16 JUIN 2003**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI **0307193**
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE
PAR L'INPI **16 JUIN 2003**

Vos références pour ce dossier
(facultatif) AM 1960 - PGR/db

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

ATOFINA
Département Propriété Industrielle
4-8, cours Michelet - La Défense 10
F-92091 PARIS LA DEFENSE

A l'attention de Monsieur Pierre GRANET

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet
Demande de certificat d'utilité
Demande divisionnaire
Demande de brevet initiale
ou demande de certificat d'utilité initiale
Transformation d'une demande de
brevet européen Demande de brevet initiale

☒

☐

☐

N°

N°

☐

N°

Date

Date

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

AGENT DE COUPLAGE POUR COMPOSITION ELASTOMERIQUE COMPRENANT UNE CHARGE
RENFORÇANTE

**4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE**

Pays ou organisation
Date

N°

Pays ou organisation
Date

N°

Pays ou organisation
Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

ATOFINA

Prénoms

Forme juridique

Société Anonyme

N° SIREN

3 1 9 6 3 2 7 9 0

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

4-8, Cours Michelet

Code postal et ville

19 2 8 0 0

Pays

FRANCE

Nationalité

Française

N° de téléphone (facultatif)

01 49 00 80 80

N° de télécopie (facultatif) 01 49 00 80 87

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES
DATE **16 JUIN 2003**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT **0307193**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE <i>(s'il y a lieu)</i>	
Nom	GRANET
Prénom	Pierre
Cabinet ou Société	ATOFINA
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	10633
Adresse	Rue
	Code postal et ville
	Pays
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>	01 49 00 89 68
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>	01 49 00 80 87
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>	pierre.granet@atofina.com
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requis pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pierre GRANET Mandataire Européen 16 juin 2003	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI MME BLANCANEUX	

AGENT DE COUPLAGE POUR COMPOSITION ELASTOMERIQUE COMPRENANT UNE CHARGE RENFORÇANTE

La présente invention concerne le domaine des compositions de caoutchouc destinées notamment à la fabrication des pneumatiques, et plus spécialement à la fabrication des bandes de roulement pour véhicules à moteur. Elle a plus particulièrement pour objet une composition élastomérique vulcanisable au soufre comprenant une charge renforçante et un agent de couplage spécifique.

Bien des recherches ont été effectuées pour améliorer les propriétés requises pour les enveloppes des pneumatiques. En liaison avec l'objectif permanent d'économies de carburant pour les véhicules à moteur, on s'efforce ainsi d'améliorer la résistance au roulement des dites enveloppes, tout en maintenant une excellente adhérence tant sur sol sec que sur sol humide, ainsi qu'une résistance à l'usure convenable.

On connaît déjà des compositions élastomériques destinées à former ces bandes de roulement. Elles comprennent en général outre un élastomère diénique une charge renforçante. Cette charge renforçante est généralement du noir de carbone ou de la silice.

On sait que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par la charge, il convient que celle-ci soit présente dans la matrice élastomère sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible, et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère, et d'autre part à se disperser de façon homogène dans ladite matrice.

De manière connue, le noir de carbone présente une telle aptitude, mais ce n'est pas le cas en général pour les particules de silice. En effet, pour des raisons d'affinité réciproque, les particules de silice ont une fâcheuse tendance à s'agglomérer entre elles dans la matrice élastomère. Cela est néfaste pour les propriétés de renforcement du produit final obtenu après vulcanisation. Cela est également gênant dans la mesure où, augmentant la viscosité de l'élastomère, la silice rend, après son incorporation, la composition élastomérique vulcanisable difficile à travailler ou à malaxer, notamment lorsqu'il s'agit d'incorporer par mélange les additifs non soufrés et le système de vulcanisation, ou lorsqu'on introduit le mélange comprenant tous les ingrédients dans un moule de vulcanisation.

Or l'utilisation de silice dans la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques est particulièrement intéressante, dans la mesure où elle est susceptible d'abaisser la résistance au roulement, et donc d'obtenir une économie substantielle de carburant.

L'art antérieur décrit déjà des produits favorisant la dispersion d'une charge, notamment de la silice, dans une composition élastomérique. De tels produits sont souvent appelés agents de couplage.

La demande de brevet européen EP 0501227 mentionne ainsi, pour une composition vulcanisable au soufre comprenant un copolymère d'un diène conjugué renforcé par une silice particulière, l'utilisation de 12,8 parties en poids (pour 100 parties de caoutchouc) d'un agent dit renforçant, comprenant 6,4 parties en poids d'un organosilane polysulfuré.

La demande internationale WO 97/42256 mentionne également pour des compositions élastomériques comprenant de la silice, l'utilisation comme agent de couplage d'un organosilane polysulfuré spécifique : le tétrasulfure de bis-triéthoxysilylpropyle, connu également sous la dénomination commerciale de Si-69® de Degussa AG. Cet agent de couplage, qui est largement utilisé au plan industriel, présente cependant l'inconvénient d'être excessivement coûteux.

C'est la raison pour laquelle ce document enseigne, pour l'essentiel, des compositions élastomériques comprenant du noir de carbone traité en tant que charge renforçante, pour lesquelles il recommande l'utilisation, comme agent modifiant de pré-vulcanisation, d'un composé organique non silane polysulfuré, par exemple l'utilisation d'un polysulfure de tertio-butyl phenol.

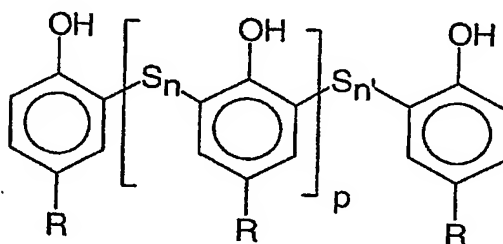
La demande internationale WO 02/083719 s'attache encore au problème du remplacement du tétrasulfure de bis-triéthoxysilylpropyle comme agent de couplage d'une charge blanche (telle la silice) dans une composition de caoutchoucs diéniques. Elle propose dans ce but des monoorganoxysilanes polysulfurés. Toutefois, ces derniers composés conduisent encore à des coûts excessifs, en raison de la chimie utilisée.

On cherche donc -et c'est le but de la présente invention- de nouveaux agents de couplage ayant un coût réduit par rapport au Si-69, et permettant d'assurer des propriétés optimales aux bandes de roulement de pneumatiques, tout en maintenant des propriétés rhéologiques acceptables pour la mise en œuvre et le traitement des compositions vulcanisables, notamment en ce qui concerne leur viscosité.

Dans le présent texte, les % indiqués correspondent, en l'absence d'indication contraire, à des teneurs exprimées en poids.

La présente invention a pour objet une composition élastomérique vulcanisable au soufre comprenant au moins un élastomère diénique et au moins une charge renforçante, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant le mélange dudit élastomère et de ladite charge avec une quantité efficace d'un agent de couplage
5 consistant en une combinaison de :

- 10 à 90 %, de préférence de 50 à 70 % d'un produit (I) consistant en un mélange de polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule :



10 dans laquelle :

- R est un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 4 à 10 ;

- n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 8, de préférence entre 1 et 4,

15 - p est un entier compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 20 ; et

- de 10 à 90%, de préférence de 30 à 50 % d'un produit (II) constitué par le tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle.

Il a en effet été trouvé, de manière surprenante, que l'introduction d'une quantité efficace du produit de formule (I) permettait, tout en maintenant la viscosité de la composition vulcanisable, de diminuer la quantité requise de tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle (ou Si-69) et d'améliorer les propriétés des bandes de roulement fabriquées à partir de la dite composition, notamment vis-à-vis de la résistance au roulement et de l'adhérence sur sol mouillé. Ainsi, il n'est pas nécessaire de faire appel à des quantités importantes de composés silylés, comme enseigné par l'art antérieur, et l'on dispose d'une alternative technico-
25 économique pratique à l'utilisation exclusive du Si-69.

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs élastomères diéniques. Par élastomères diéniques, on entend plus précisément :

(1) les homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 22 atomes de carbone, comme par exemple : le butadiène-1,3, le méthyl-2

butadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le diéthyl-2,3 butadiène-1,3, le méthyl-2 éthyl-3 butadiène-1,3, le chloro-2 butadiène-1,3, le méthyl-2 isopropyl-3 butadiène-1,3, le phényl-1 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4 ;

(2) les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux des diènes
5 conjugués précités entre eux ou par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués précités avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :

- les monomères vinyliques aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, comme
par exemple : le styrène, l'ortho-, méta- ou paraméthylstyrène, le mélange commercial
« vinyl-toluène », le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le
10 vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène ;

- les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme
par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ;

- les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide
méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme par exemple
15 l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle,
l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate
d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;

les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et
entre 1 % et 80 % en poids d'unités vinyliques aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters
20 acryliques ;

(3) les copolymères ternaires obtenus par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine
ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes
de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène
avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4,
25 l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène (élastomère EPDM) ;

(4) le caoutchouc naturel ;

(5) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène
(caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de
ces copolymères ;

30 (6) un mélange de plusieurs des élastomères précités (1) à (5) entre eux.

A titre préférentiel, on utilise un ou plusieurs élastomères choisis parmi le
polybutadiène ou le poly(styrène-butadiène) qui conviennent avantageusement à la fabrication
des bandes de roulement de pneumatiques.

On peut utiliser dans la composition selon l'invention, une ou plusieurs charges renforçantes, telles qu'une charge blanche et/ou du noir de carbone.

Selon une variante préférée de l'invention, on utilise une charge renforçante blanche.

On entend par l'expression « charge blanche renforçante », une charge blanche
5 capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen que celui d'un agent de couplage, une composition d'élastomère(s) de type caoutchouc, naturel(s) ou synthétique(s).

L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de microperles, de
granulés ou de billes.

10 La charge blanche renforçante consiste généralement en de la silice, de l'alumine ou en un mélange de ces deux espèces.

De manière plus préférentielle, la charge blanche renforçante consiste dans la silice, prise seule ou en mélange avec de l'alumine.

A titre de silice susceptible d'être mise en œuvre dans la composition selon
15 l'invention conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées connues de l'homme de l'art présentant une surface spécifique BET \leq à 450 m²/g. On préfère les silices de précipitation, celles-ci pouvant être classiques ou hautement dispersibles. Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude très importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique, observable par microscopie électronique ou
20 optique, sur coupes fines.

Comme exemples non limitatifs de silices hautement dispersibles, on peut citer celles ayant une surface spécifique CTAB égale ou inférieure à 450 m²/g, allant de préférence de 30 à 400 m²/g, et particulièrement celles décrites dans le brevet US-A-5 403 570 et les demandes de brevets WO-A-95/09127 et WO-A-95/09128.

25 Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société AKZO, la silice BV3380 de la société DEGUSSA, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société RHODIA, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la société HUBER.

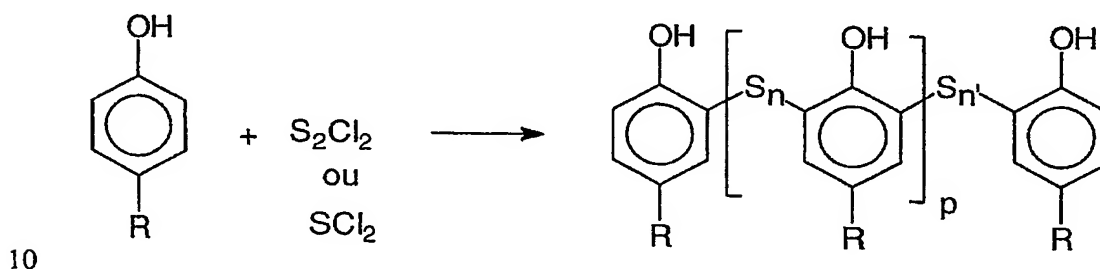
A titre plus préférentiel, conviennent bien les silices de précipitation ayant :

30 - une surface spécifique CTAB allant de 100 à 240 m²/g, de préférence de 100 à 180 m²/g,

- une surface spécifique BET allant de 100 à 250 m²/g, de préférence de 100 à 190 m²/g,

- une prise d'huile DOP inférieure à 300 ml/100 g, de préférence allant de 200 à 295 ml/100 g,
- un rapport surface spécifique BET/surface spécifique CTAB allant de 1,0 à 1,6.

5 Les polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule (I) sont connus depuis longtemps, et sont notamment commercialisés par la Société ATOFINA sous la dénomination VULTAC®. Ils peuvent être préparés par réaction du monochlorure ou du dichlorure de soufre sur un alkyl phénol, à une température comprise entre 100 et 200 °C, selon la réaction suivante :



On peut citer comme référence de fabrication de ces produits le brevet US 2 422 156 ou US 3 968 062.

Selon une variante préférée, on utilise un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant au moins un carbone tertiaire par lequel R est relié
15 au noyau aromatique.

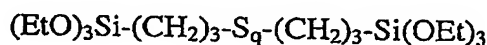
Selon une variante particulièrement avantageuse, R est un radical tertio-butyle ou tertio-pentyle.

On utilise encore plus préférentiellement comme mélange de composés de formule (I) un mélange dans lequel la valeur moyennée de n et de n' est d'environ 2, et la valeur
20 moyenne de p est d'environ 5. Ces valeurs moyennes sont calculées par l'homme du métier à partir de données RMN du proton et par dosage pondéral du soufre.

On préfère mettre en œuvre comme agent de couplage dans la composition selon l'invention une combinaison du produit de formule (I) et du produit (II) dans laquelle le rapport du poids (I) / (II) est compris entre 1 et 3, et, de préférence, voisin de 2.

25 La présente invention a également pour objet l'agent de couplage tel que défini précédemment.

Le produit (II) dénommé tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle est un mélange de composés de formule :



dans laquelle la valeur moyenne de q est d' environ 4.

Ce produit est disponible commercialement, par exemple auprès de Degussa AG (Allemagne) sous la marque Si-69®.

Selon une variante préférée, le produit (II) est mis en œuvre dans la composition
5 selon l'invention sous la forme d'un mélange 50% / 50% en poids avec du noir de carbone.

Lorsque, conformément à une variante préférée de l'invention, on utilise comme charge renforçante, une charge blanche, spécialement la silice, la composition selon l'invention est obtenue en mélangeant à 100 parties en poids d'élastomère(s) diénique(s) :

- de 10 à 200 parties en poids de charge blanche renforçante, de préférence entre 20
10 et 150, et
- de 0,5 à 10 parties en poids d'agent de couplage tel que défini précédemment, de préférence de 2 à 8.

Selon une variante préférentielle, on mélange à 100 parties en poids d'élastomère(s) diénique(s) de 50 à 100 parties en poids de silice, et de 5 à 7 parties en poids de l'agent de
15 couplage.

Selon une variante préférée, le procédé de préparation de la composition vulcanisable au soufre selon l'invention comprend en outre l'incorporation des additifs non soufrés usuellement utilisés dans les compositions élastomériques destinées à la fabrication des bandes de roulement, à l'exception du système de vulcanisation. Il peut s'agir notamment
20 de plastifiants, pigments, antioxydants, des activateurs de vulcanisation, des huiles d'extension naphténiqes ou aromatiques. Selon cette variante, l'élastomère diénique, la charge renforçante, les produits (I) et (II), et les additifs non soufrés sont soumis à un travail mécanique dans tout dispositif approprié comme par exemple dans un mélangeur ou une boudineuse pendant la durée appropriée, de telle sorte qu'il comprenne au moins une étape
25 thermique dont la température est comprise entre 130°C et 170°C, de préférence entre 130 et 150°C.

La durée appropriée du travail thermo-mécanique varie en fonction des conditions opératoires retenues par l' homme du métier, et en particulier de la température choisie et comprise dans l'intervalle indiqué ci-dessus, de la nature et du volume des constituants soumis
30 au travail mécanique. L'essentiel est que le travail mécanique entraîne une excellente dispersion de la charge, se traduisant particulièrement dans le cas où on utilise de la silice comme charge, par une diminution de la taille des particules correspondantes . Il est également important que l'énergie requise soit atteinte par le couple temps-température et ce

avec un nombre variable d'étapes utilisées pour atteindre ce niveau d'énergie, afin que l'on obtienne la maximisation du rapport : module d'allongement à 300% / module d'allongement à 100%. Ce rapport est l'un des paramètres couramment utilisé par l'homme du métier pour contrôler l'efficacité du renforcement de l'élastomère par la charge.

5 Ainsi, en fonction des dispositifs thermo-mécaniques utilisés pour réaliser ce travail thermo-mécanique, la durée du dit travail peut varier de 1 minute à 20 minutes, et pourra être déterminée par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales, et du contrôle des propriétés de la composition utilisée sous forme de bande de roulement de pneumatiques. Ainsi le travail thermo-mécanique peut ne comprendre qu'une seule étape thermo-mécanique
10 de durée, de température et apportant l'énergie d'intensité ou comprendre plusieurs étapes thermo-mécaniques pouvant être séparées par au moins une étape de refroidissement.

A la composition obtenue selon la variante qui vien d'être décrite, on ajoute en outre avantageusement un système de vulcanisation comprenant notamment le soufre et les accélérateurs de vulcanisation, par travail mécanique de finition, par exemple en utilisant un
15 mélangeur externe à une température inférieure à 100°C. On utilise comme système de vulcanisation un système usuel, comprenant par exemple outre le soufre des accélérateurs de vulcanisation comme une sulfénamide et/ou la diphénylguanidine.

La présente invention a également pour objet un article moulé susceptible d'être obtenu par mise en forme de la composition obtenue après incorporation du système de
20 vulcanisation, puis chauffage.

Après mise en forme de la composition dans un moule de forme désirée, par exemple par coulage, le chauffage conduit à la vulcanisation (ou cuisson) de la composition. De manière connue, ce chauffage s'effectue à une température allant généralement de 130 à 200 °C, éventuellement sous pression, et durant un temps suffisant qui peut varier par
25 exemple entre 5 et 90 minutes, en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

On préfère comme article moulé selon l'invention des bandes de roulement de pneumatiques, en raison de leurs propriétés avantageuses de résistance à la traction,
30 d'adhérence sur sol mouillé, et de résistance au roulement.

La présente invention est illustrée à titre non limitatif par les exemples suivants.

Exemple 1 : Composition de poly(styrène-budiène) (ou SBR) et polybutadiène, renforcée par de la silice et comprenant 4 parties en poids de produit (I) et 2 parties en poids de produit (II) :

5 **A- Préparation de la composition :**

On introduit dans un mélangeur interne de 2 litres de type Banbury dans l'ordre : le SBR, le polybutadiène, les trois quarts de la silice, le produit (I) et le produit (II) constituant l'agent de couplage, le reste de la silice, puis les additifs non soufrés.

10 L'ensemble est mélangé jusqu'à ce que la température atteigne 145°C, soit environ durant 5 minutes. On poursuit le mélange durant 4 minutes à cette même température.

La composition ainsi obtenue est transférée dans un mélangeur externe bicylindrique, dont chaque cylindre a un diamètre de 300 mm et une longueur de 700 mm. On ajoute alors à la composition le système de vulcanisation comprenant le soufre et les 2 accélérateurs de vulcanisation, à une température inférieure à 100°C. On poursuit le mélange
15 durant environ 5 minutes.

La teneur des différents ingrédients utilisés pour préparer la composition est indiquée dans le tableau I ci-après. Cette teneur est exprimée en parties en poids sur la base de 100 parties en poids d'élastomères.

20 **B- Propriétés rhéologiques :**

On mesure la viscosité Mooney sur la composition préparée conformément à A.

La viscosité Mooney est le résultat de la mesure de l'indice consistométrique effectuée selon la Norme Française NF T43-005 éditée par l'Association Française de Normalisation. Cette mesure réalisée sur un caoutchouc non vulcanisé se fait à l'aide d'un
25 appareil appelé "consistomètre à cisaillement".

Le résultat est indiqué dans le tableau II ci-après.

C- Vulcanisation de la composition :

30 Une partie de la composition est mise sous forme de plaque, puis vulcanisée à une température de 170 °C durant 20 minutes. La plaque est ensuite découpée en éprouvettes de type haltères (H2).

Une autre partie de la composition est mise sous forme d' éprouvettes de type Goodrich (cylindres 25 x 18 mm) qui sont ensuite vulcanisées à une température de 170 °C durant 25 minutes .

5 **D- Propriétés de la composition vulcanisée :**

On mesure sur les éprouvettes les paramètres suivants : M300/M100, tgδ à 0°C et 10 Hz, tgδ à 60°C et 10 Hz.

10 Le rapport Module 300% / Module 100% (ou encore M300/M100), représentatif de l'indice de renforcement de la charge, est calculé à partir d'essais de tractions réalisés conformément à la Norme Française NF T46-002, sur les éprouvettes de type haltères.

15 Tgδ mesurée à une température de 0°C et à une fréquence de 10 Hz permet de caractériser l'adhérence sur sol mouillé : plus la valeur de tgδ à cette température est élevée, meilleure sera l' adhérence sur sol mouillé. Tgδ mesurée à une température de 60°C et à une fréquence de 10 Hz permet de caractériser la résistance au roulement : plus la valeur de tgδ à cette température est faible, plus faible sera la résistance au roulement et plus grande sera l' économie de carburant. Ces 2 paramètres sont mesurés conformément à la norme ISO 4664:1998 concernant les propriétés viscoélastiques en régime dynamique, sur les éprouvettes de type Goodrich.

20 Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II ci-après.

Exemple 2 :

On répète l'exemple 1, en modifiant les teneurs en produits (I) et (II) comme indiqué dans le tableau I.

25 On obtient les propriétés rassemblées dans le tableau II.

Exemple de référence (comparatif) :

30 On répète l'exemple 1, en utilisant comme agent de couplage exclusivement le produit (II) à une teneur de 6,4 parties en poids (pour 100 parties en poids d'élastomères). Cette teneur correspond à celle du brevet EP 0501227 en organosilane polysulfuré, et à la teneur usuelle d'introduction du Si-69® dans l'industrie du pneumatique.

Les propriétés mesurées sont également rassemblées dans le tableau II.

Les exemples selon l'invention font apparaître un indice consistométrique (viscosité Mooney) légèrement supérieur à celui de l'exemple de référence, mais qui reste cependant à un niveau tout à fait acceptable pour avoir des compositions élastomériques vulcanisables au soufre qui soient aptes à la mise en œuvre, notamment en ce qui concerne les opérations de coulage dans un moule préalablement à la mise en forme par vulcanisation.

De même l'indice de renforcement des exemples 1 et 2 est sensiblement du même ordre que celui obtenu pour l'exemple de référence.

En revanche, et de manière surprenante, les valeurs de $tg\delta$ indiquent que l'adhérence sur sol mouillé et la résistance au roulement pour les exemples selon l'invention sont nettement améliorées par rapport à la référence, alors que ces exemples permettent de plus une diminution du coût de l'agent de couplage, le produit (I) étant en effet nettement moins coûteux que le Si69®.

Tableau I

		Exemple 1	Exemple 2	Référence
Elastomère SBR	(1)	103,12 (soit 75 de SBR)	103,12 (soit 75 de SBR)	103,12 (soit 75 de SBR)
Polybutadiène	(2)	25	25	25
Silice	(3)	80	80	80
Huile aromatique	(4)	4,38	4,38	4,38
Oxyde de zinc	(5)	2,5	2,5	2,5
Acide stéarique	(6)	2,5	2,5	2,5
Antioxydant	(7)	2	2	2
AntiUV	(8)	1,5	1,5	1,5
Soufre	(9)	1,4	1,4	1,4
Sulfénamide	(10)	1,7	1,7	1,7
Diphénylguanidine	(11)	2	2	2
Produit (I)	(12)	4	3	0
Produit (II)	(13)	2	2	6,4

Les caractéristiques des ingrédients utilisés dans le tableau I ci-dessus sont les suivantes :

(1) copolymère Styrène-Butadiène préparé en solution, disponible commercialement sous la forme d'un élastomère étendu à 27,3 % d'huile, ayant une teneur en styrène de 25 %, une teneur en liaisons vinyliques de 55 %, une teneur en liaisons trans-1,4 de 12%, et une teneur en liaisons cis-1,4 de 8%. Ce produit est vendu sous la dénomination commerciale
5 SBR Buna VSL 5525-1 par la Société Bayer.

(2) polybutadiène ayant un pourcentage de liaison cis-1,4 de 96,5 %

(3) silice hautement dispersible ayant une surface BET et CTAB d'environ 150 à 160 m²/g vendue sous la dénomination commerciale Zéosil 1165 MP par la Société Rhodia

(4) huile aromatique vendue sous la dénomination commerciale Huile Mobilsol K
10 par la Société Mobil

(5) et (6) activateurs de vulcanisation

(7) Antioxydant vendu sous la dénomination commerciale Antiox 6PPD

(8) Antilux 500

(9) soufre élémentaire ayant une taille de particule en dessous de 300 µm

15 (10) Cyclohexyl-benzothiazyl-sulfénamide, accélérateur de vulcanisation vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale EKALAND CBS

(11) accélérateur de vulcanisation vendu par la société MLPC sous la dénomination commerciale EKALAND DPG

20 (12) Polysulfure de poly(alkyl phénol) disponible sous la dénomination Vultac® TB7 auprès de la Société ATOFINA : mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical tertio-butyle, n et n' sont chacun en moyenne égaux à environ 2, et p est égal à environ 5 en moyenne.

(13) tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle disponible sous la dénomination commerciale de Si-69® auprès de Degussa AG

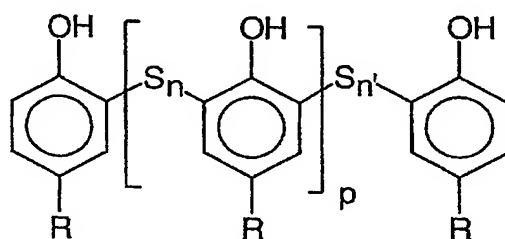
Tableau II

	Composition vulcanisable	Article vulcanisé		
		M300/M100	tgδ à 0°C	tgδ à 60°C
	Indice consistométrique (Mooney)			
	Viscosité	Indice de renforcement	Adhérence sur sol mouillé	Résistance au roulement
Exemple 1	94	4,4	0,633	0,115
Exemple 2	91	4,6	0,593	0,125
Référence	71	4,9	0,519	0,129

REVENDICATIONS

1. Composition élastomérique vulcanisable au soufre comprenant au moins un
5 élastomère diénique et au moins une charge renforçante, caractérisée en ce qu'elle est
susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant le mélange dudit élastomère et de ladite
charge, avec une quantité efficace d'un agent de couplage consistant en une combinaison de :

- 10 à 90 %, de préférence de 50 à 70 % d'un produit (I) consistant en un mélange de
polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule :



dans laquelle :

- R est un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de
préférence de 4 à 10 ;

- n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 8, de
préférence entre 1 et 4,

- p est un entier compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 20 ; et

- de 10 à 90%, de préférence de 30 à 50 % d'un produit (II) constitué par le
tétrasulfure de bis-triethoxysilylpropyle.

2. Composition élastomérique selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on
utilise un ou plusieurs élastomères choisis parmi le polybutadiène ou le poly(styrène-
butadiène).

3. Composition élastomérique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en
ce que l'on utilise une charge renforçante blanche.

4. Composition élastomérique selon la revendication 3, caractérisée en ce que la
charge blanche est de la silice, prise seule ou en mélange avec de l'alumine.

5. Composition élastomérique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que on utilise un mélange de composés de formule (I) dans laquelle R est un radical alkyle comprenant au moins un carbone tertiaire par lequel R est relié au noyau aromatique.

5

6. Composition élastomérique selon la revendication 5, caractérisée en ce que R est un radical tertio-butyle ou tertio-pentyle.

7. Composition élastomérique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que on utilise comme mélange de composés de formule (I) un mélange dans lequel la valeur moyenne de n et de n' est d'environ 2, et la valeur moyenne de p est d'environ 5.

10

8. Composition élastomérique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le rapport du poids (I) / (II) est compris entre 1 et 3, et, de préférence, voisin de 2.

15

9. Composition élastomérique selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisée en ce que l'on mélange à 100 parties en poids d'élastomère(s) diénique(s):

- de 10 à 200 parties en poids de charge blanche renforçante, de préférence entre 20 et 150, et

20

- de 0,5 à 10 parties en poids d'agent de couplage tel que défini précédemment, de préférence de 2 à 8.

10. Composition élastomérique selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'on mélange à 100 parties en poids d'élastomère(s) diénique(s), de 50 à 100 parties en poids de silice, et de 5 à 7 parties en poids de l'agent de couplage.

25

11. Composition élastomérique selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'on incorpore en outre des additifs non soufrés usuels.

30

12. Composition élastomérique selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'élastomère diénique, la charge renforçante, les produits (I) et (II), et les additifs non soufrés sont soumis à un travail mécanique comprenant au moins une étape thermique dont la température est comprise entre 130°C et 170°C, de préférence entre 130 et 150°C.

13. Composition élastomérique selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que on ajoute en outre un système de vulcanisation comprenant notamment le soufre et les accélérateurs de vulcanisation, par travail mécanique de finition.

5

14. Agent de couplage tel que défini dans l'une des revendications 1 et 5 à 8.

15. Article moulé susceptible d'être obtenu par mise en forme de la composition telle que définie dans la revendication 13, puis par chauffage.

10

16. Article moulé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il s'agit de bandes de roulement de pneumatiques.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1960 - PGR/db
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0207493
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
AGENT DE COUPLAGE POUR COMPOSITION ELASTOMERIQUE COMPRENANT UNE CHARGE RENFORÇANTE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ATOFINA 4-8, Cours Michelet F-92800 PUTEAUX FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	AUBERT
	Prénoms	Thierry
Adresse	Rue	24, rue de Suède
	Code postal et ville	64000 PAU
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Pierre GRANET Mandataire Européen 16 juin 2003		

PCT/FR2004/001328

